

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-227632

(43)Date of publication of application : 21.09.1988

(51)Int.Cl.

C08G 79/04

C09K 21/12

(21)Application number : 62-063072

(71)Applicant : DAIHACHI KAGAKU KOGYOSHO:KK

(22)Date of filing : 17.03.1987

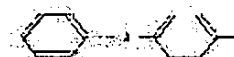
(72)Inventor : TANAKA YOSHINORI

(54) PRODUCTION OF FLAME RETARDANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flame retardant, having excellent flame retardant performance without cracking in a resin even by being added to the resin and emitting gases in processing and suitable for polyesters, etc., by reacting a compound, such as resorcin, with phosphorus oxychloride and reacting the resultant product with phenol, etc.

CONSTITUTION: A compound selected from resorcin, hydroquinone, bisphenol A, bisphenol sulfone and bisphenolmethane is reacted with phosphorus oxychloride and the unreacted phosphorus oxychloride is then removed under reduced pressure condition. The obtained product is subsequently reacted with one or more of phenol, cresol and xylenol to afford the aimed high polymer phosphorus compound flame retardant, expressed by formula I [R1WR4 are phenyl, cresol, etc.; R5 is formula II or III (A is SO₂, CH₂, etc.) is 1W20] with ≤2wt.% content of low-molecular phosphorus compound triaryl phosphate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-227632

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月21日

C 08 G 79/04
C 09 K 21/12

NUP

8016-4J
6958-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 難燃剤の製造方法

⑯ 特 願 昭62-63072

⑰ 出 願 昭62(1987)3月17日

⑱ 発 明 者 田 中 良 典 大阪府羽曳野市古市2丁目2番13号

⑲ 出 願 人 株式会社 大八化学工 大阪府東大阪市長堂3丁目54番地
業所

⑳ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

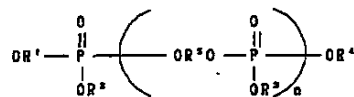
明 細 書

1. 発明の名称

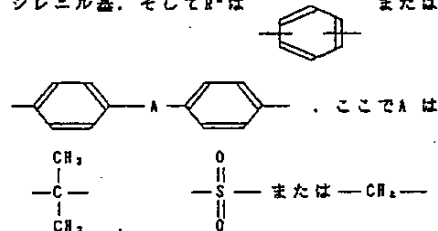
難燃剤の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 次式で示される難燃剤を製造する方法であ
って、



ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は同一または
相異なり、フェニル基、クレジル基またはキ
シレニル基、そしてR⁴は



であり、n は0または1~20の整数である。

レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、
ビスフェノールスルホンおよびビスフェノールメ
タンのうちの少なくとも一種と、オキシ塩化リン
とを反応させた後、未反応のオキシ塩化リンを除
去する工程、および

得られた生成物をフェノール、クレゾールおよ
びキシレノールのうちの少なくとも一種と反応さ
せる工程、

を包含する難燃剤の製造方法。

2. 前記未反応オキシ塩化リンの除去が減圧条
件下にてなされる特許請求の範囲第1項に記載の
難燃剤の製造方法。

3. 低分子リン化合物トリアリールホスフェー
トの含有量が2重量%以下の割合である特許請求
の範囲第1項に記載の難燃剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、難燃性能に優れた難燃剤の製造方法
に関する。

(従来の技術)

ポリエステルのような可燃性プラスチックの難燃化に用いる難燃剤には、例えば、デカブロモビフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールAのようなハロゲン化合物やクレジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェートのような低分子リン化合物がある。しかし、これらの化合物は、ポリエステル樹脂の熔融温度である280～300℃では熱分解を起こしたり、一部ガス化する。そのために、所望の難燃性能が得られない。ポリエステルの着色や耐候性の低下を生じるおそれもある。

このような欠点を解決するために、ハロゲン化合物や低分子リン化合物に代えて、高分子リン化合物が難燃剤として提案されている。この高分子リン化合物は、例えば、レゾルシンのような芳香族ジヒドロキシ化合物と、オキシ塩化リンとを重縮合反応させた後、フェノールのような芳香族モノヒドロキシ化合物と反応させて得られる。芳香族ジヒドロキシ化合物をオキシアリロキシ塩化リ

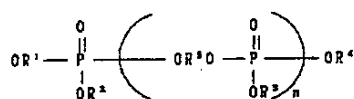
ンと重縮合反応させてもよい。しかし、いずれの方法で得られる高分子リン化合物も、未反応のオキシ塩化リンやオキシアリロキシ塩化リンを多量に含んでいる。そのために、これら低分子リン化合物を原因として、高分子リン化合物の難燃性能が低下するおそれがある。しかも、この難燃剤を添加した樹脂(例えばポリエステル)は、加工時において、低分子リン化合物が気化してガス状物質を発生させる。そのために、樹脂表面にクラックが生じやすい。環境汚染上も問題である。

(発明が解決しようとする問題点)

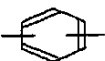
本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、難燃性能に優れた難燃剤の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、樹脂に添加して加工する際に、ガスを発生させることのない難燃剤の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、樹脂に添加してもクラックを生じさせることのない難燃剤の製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

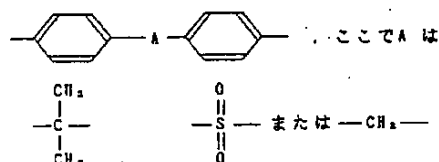
本発明の難燃剤の製造方法は、次式で示される難燃剤を製造する方法であって、



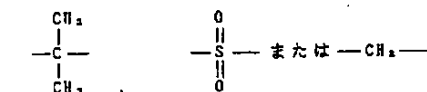
ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一または相異なり、フェニル基、クレジル基またはキシレニル基、そして R^2 は



または



ここでAは



であり、 n は0または1～20の整数である。

レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールスルホンおよびビスフェノールメタンのうちの少なくとも一種と、オキシ塩化リン

とを反応させた後、未反応のオキシ塩化リンを除去する工程、および得られた生成物を、フェノール、クレゾールおよびキシレノールのうちの少なくとも一種と反応させる工程、を包含し、そのことにより上記目的が達成される。

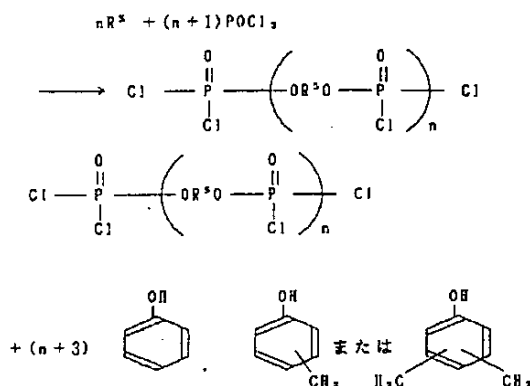
レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールメタン(芳香族ジヒドロキシ化合物)などとオキシ塩化リンとの反応は、例えば、80～100℃の温度にて三塩化アルミニウム、塩化マグネシウム等の触媒により行われる。反応時に発生する塩化水素ガスは、水により捕集される。反応終了後、減圧条件下(例えば200mmHg以下)にて、未反応のオキシ塩化リンが除去される。未反応オキシ塩化リンは、例えば反応系を真空ポンプにて減圧にしながら、トラップにより回収される。

未反応オキシ塩化リンが除去された反応系には、次いで、フェノール、クレゾール、キシレノール(芳香族モノヒドロキシ化合物)などの1種または2種以上が加えられる。反応は、例えば、140

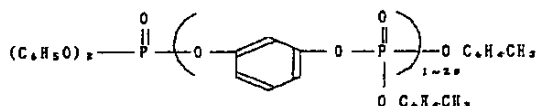
～160℃の温度にて行われる。反応時に発生する塩化水素ガスは、水により捕集される。

得られた高分子リン化合物は、通常の湯洗またはアルカリ中和により不純物が除去され、減圧乾燥により回収される。

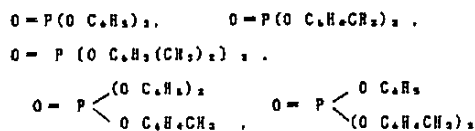
このような反応は、例えば、次式で示される：



7

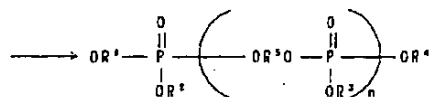


この高分子リン化合物に2重量%以下の割合で含有される低分子リン化合物は、次式で例示される。この低分子リン化合物は、従来法によれば、高分子リン化合物に多量に含有されている。



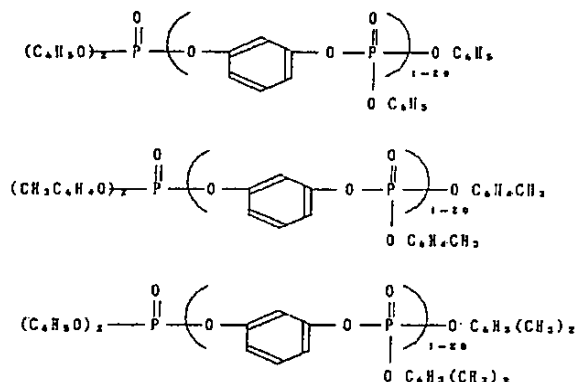
本発明方法により得られた難燃剤は、例えば、ポリエステル樹脂の難燃化に用いられる。ポリエステル樹脂とは、テレフタル酸またはそのエステルとグリコール類との反応生成物（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）を指す。高分子リン化合物のポリエステル樹脂への配合方法には、例えば、ポリエステル

9



（ここで、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびnは前記定義と同じである）

本発明の製造方法により得られる高分子リン化合物の例は、次式で示される：



8

の重縮合反応終了後に重合釜中へ添加する方法、あらかじめポリエステルに多量の高分子リン化合物を含有させ、マスターペレットの形で配合する方法がある。ポリエステル樹脂には、ポリエステル製造の際に通常使用される公知の触媒、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤などが含有されてもよい。このポリエステル樹脂は、例えば、熔融し二軸延伸することにより、ポリエステルフィルムとされる。

（実施例）

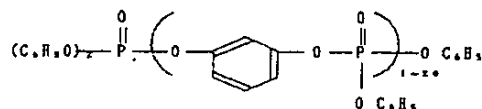
以下に本発明を実施例について述べる。

実施例1

レゾルシン 220重量部、オキシ塩化リン 460重量部および三塩化アルミニウム 4重量部の混合物を、攪拌機付きの1000ml三口フラスコに仕込み、80～100℃にて反応させた。反応時に発生する塩化水素ガスは、水で捕集した。反応終了後、反応温度を維持しつつ、フラスコを真空ポンプにより200mmHg以下に減圧し、未反応のオキシ塩化リンをトラップにて回収した。次いで、フラスコを室

10

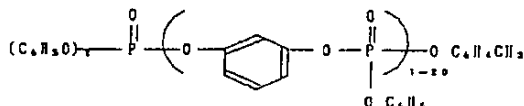
温まで冷却してフェノール 470重量部を加えた後、140～160℃に加熱して反応させた。反応時に発生する塩化水素ガスは、水で捕集した。反応終了後、反応温度に維持しつつ、上記と同様にフラスコを減圧して未反応のフェノールを回収した。反応物を湯洗またはアルカリ中和して不純物を除去し、減圧乾燥した。得られた高分子リン化合物は、粘度3100cp(25℃)、リン含有量11.0重量%、トリフェニルホスフェート(低分子リン化合物)含有量1.3重量%であり、次式の構造を有していた。これらの結果を表1に示す。



実施例 2

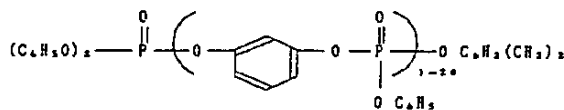
フェノール 470重量部に代えて、クレゾール216重量部およびフェノール 282重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により高分子リン

化合物を得た。得られた高分子リン化合物は、粘度6300cp(25℃)、リン含有量10.6重量%、低分子リン化合物含有量1.0重量%であり、次式の構造を有していた。これらの結果を表1に示す。



実施例 3

フェノール 470重量部に代えてキシレノール244重量部およびフェノール 282重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により高分子リン化合物を得た。得られた高分子リン化合物は、粘度13500cp(25℃)、リン含有量10.1重量%、低分子リン化合物含有量0.9重量%であり、次式の構造を有していた。これらの結果を表1に示す。

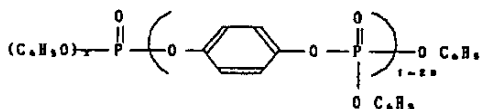


1 1

1 2

実施例 4

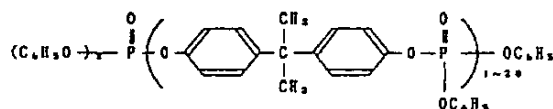
レゾルシン 220重量部に代えてヒドロキノン220重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により高分子リン化合物を得た。得られた高分子リン化合物は、粘度9700cp(25℃)、リン含有量11.0重量%、低分子リン化合物含有量0.8重量%であり、次式の構造を有していた。これらの結果を表1に示す。



実施例 5

ビスフェノール A 228重量部、オキシ塩化リン 307重量部および塩化マグネシウム 6重量部の混合物を、攪拌機付きの1000ml三ツ口フラスコに仕込み、100～120℃にて反応させた。反応時に発生する塩化水素ガスは、水で捕集した。反応終了後、80～100℃の温度に維持しつつ、フラスコを真空ポンプにより 200mmHg以下に減圧し、未反応

のオキシ塩化リンをトラップにて回収した。次いで、フラスコを室温まで冷却してフェノール 376重量部を加えた後、120～170℃に加熱して反応させた。反応時に発生する塩化水素ガスは、水で捕集した。反応終了後、反応温度に維持しつつ、上記と同様にフラスコを減圧して未反応のフェノールを回収した。反応物を湯洗またはアルカリ中和して不純物を除去し、減圧乾燥した。得られた高分子リン化合物は、粘度10900cp(25℃)リン含有量8.9重量%、トリフェニルホスフェート(低分子リン化合物)含有量0.7重量%であり、次式の構造を有していた。これらの結果を表1に示す。



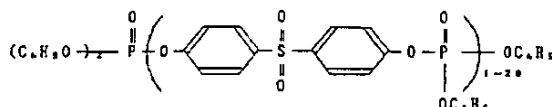
実施例 6

ビスフェノール A 228重量部に代えてビスフェ

1 3

1 4

ノール S 250重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法により高分子リン化合物を得た。得られた高分子リン化合物は、粘度 89000cp (25℃)、リン含有量 8.5重量%、トリフェニルホスフェート (低分子リン化合物) 含有量 1.1重量% であり、次式の構造を有していた。これらの結果を表 2 に示す。



比較例 1

レゾルシンとオキシ塩化リンとの反応終了後、未反応のオキシ塩化リンを回収しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法により高分子リン化合物を得た。得られた高分子リン化合物は、粘度 2900cp (25℃)、リン含有量 10.9重量%、トリフェニルホスフェート (低分子リン化合物) 含有量 5.5 重量%であった。これらの結果を表 1 に示す。

応用例 1

発性ガスの発生状況を、応用例 1 と同様の方法により調べた。これらの結果を表 2 に示す。

応用例 3

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、実施例 3 で得られた高分子リン化合物 16.5重量部を混合したこと以外は、応用例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルの難燃性、着色性、および混合溶融時の揮発性ガスの発生状況を、応用例 1 と同様の方法により調べた。これらの結果を表 2 に示す。

応用例 4

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、実施例 4 で得られた高分子リン化合物 15.0重量部を混合したこと以外は、応用例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルの難燃性、着色性、および混合溶融時の揮発性ガスの発生状況を、応用例 1 と同様の方法により調べた。これらの結果を表 2 に示す。

応用例 5

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、実施例 1 で得られた高分子リン化合物 15.0重量部を混合した。この混合物を溶融し、口金より押出してフィルムを成形し、急冷した。このフィルムを加熱し、二軸延伸にて、さらに機械的強度を改良したところ、厚さ 0.25mm のポリエステルフィルムが得られた。このフィルムの難燃性、着色性、およびポリエチレンテレフタレートとの混合溶融時の揮発性ガスの発生状況を以下のように調べた。難燃性はアンダーライターラボラトリー (UL) - 94VTM の耐炎性試験規格に従って評価した。着色性は目視により判定した。揮発性ガスの発生状況も目視により判定した。これらの結果を表 2 に示す。

応用例 2

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、実施例 2 で得られた高分子リン化合物 16.0重量部を混合したこと以外は、応用例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルの難燃性、着色性、および混合溶融時の揮

実施例 5 で得られた高分子リン化合物 18.5重量部を混合したこと以外は、応用例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルの難燃性、着色性、および混合溶融時の揮発性ガスの発生状況を、応用例 1 と同様の方法により調べた。これらの結果を表 2 に示す。

応用例 6

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、実施例 6 で得られた高分子リン化合物 19.5重量部を混合したこと以外は、応用例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルの難燃性、着色性、および混合溶融時の揮発性ガスの発生状況を、応用例 1 と同様の方法により調べた。これらの結果を表 2 に示す。

比較応用例 1

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、比較例 1 で得られた高分子リン化合物 15.0重量部を混合したこと以外は、応用例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルの難燃性、着色性、および混合溶融時の揮

発性ガスの発生状況を、応用例1と同様の方法により調べた。これらの結果を表2に示す。

比較応用例2

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、テトラブロモビスフェノールA 10.0重量部を混合したこと以外は、応用例1と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルフィルムの可燃性、着色性、および混合溶融時の揮発性ガスの発生状況を、応用例1と同様の方法により調べた。これらの結果を表2に示す。

比較応用例3

ポリエチレンテレフタレート 100重量部に対し、トリフェニルホスフェート 17.0重量部を混合したこと以外は、応用例1と同様にしてポリエステルフィルムを得た。このポリエステルフィルムの可燃性、着色性、および混合溶融時の揮発性ガスの発生状況を、応用例1と同様の方法により調べた。これらの結果を表2に示す。

実施例および比較例から明らかなように、本発明の難燃剤の製造方法によれば、低分子リン化合物の含有量の少ない(2重量%以下)難燃剤が得られる。この難燃剤をポリエステル樹脂に添加すれば、難燃性に優れたポリエステルフィルムが作製される。難燃剤の添加によって、フィルム作製工程での混合溶融時におけるガスの発生もない。得られたフィルムが着色されることもない。低分子リン化合物を除去しない従来の難燃剤の製造方法では、得られた難燃剤中に多量の低分子リン化合物が含有される。そのために、この難燃剤を用いてポリエステルフィルムを作製すれば、作製工程での混合溶融時にガスが発生する。難燃剤として従来のテトラブロモビスフェノールAやトリフェニルホスフェートを用いれば、混合溶融時でのガス発生が著しいだけでなく、得られたポリエステルフィルムが黄変する。

(以下余白)

表1

	粘度 (cp)	リン化合物 含有量 (重量%)	低分子リン化合物 含有量 (重量%)
実施例1	3100	11.0	1.3
実施例2	6300	10.6	1.0
実施例3	13600	10.1	0.0
実施例4	9700	11.0	0.8
実施例5	10900	8.9	0.7
実施例6	89000	8.5	1.1
比較例1	2900	10.9	5.5

表2

応用例	難燃剤	添加量 (重量部)	難燃性 UL-94VTH	着色性	ガス発生状況
応用例1	実施例1	15.0	V-1	ほとんど黄変なし	ほとんどなし
応用例2	実施例2	16.0	V-1	ほとんど黄変なし	ほとんどなし
応用例3	実施例3	16.5	V-1	ほとんど黄変なし	ほとんどなし
応用例4	実施例4	15.0	V-1	ほとんど黄変なし	ほとんどなし
応用例5	実施例5	18.5	V-1	ほとんど黄変なし	ほとんどなし
応用例6	実施例6	19.5	V-1	ほとんど黄変なし	ほとんどなし
比較応用例1	比較例1	15.0	V-1	ほとんど黄変なし	発生
比較応用例2	比較例2	10.0	V-0	黄変著しい	激しく発生
比較応用例3	比較例3	17.0	V-1	ほとんど黄変なし	激しく発生

(発明の効果)

本発明によれば、このように、難燃剤の製造過程にて低分子リン化合物が除去されるため、高分子リン化合物を主体とする難燃性能に優れた難燃剤が得られる。この難燃剤を樹脂に添加すれば、樹脂を加工する際に難燃剤の一部分解によるガスの発生がない。樹脂が着色したり、表面にクラックが生じることもない。それゆえ、本発明方法により得られる難燃剤は、ポリエステルのような可燃性樹脂の難燃剤として有効である。

以 上

代理人 弁理士 山本秀策